

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-164328

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

C22C 9/04
C22F 1/08
// C22F 1/00

(21)Application number : 2000-004658

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.2000

(72)Inventor : SUGAWARA AKIRA
TOMOHARA KUNIHICO
NARUEDA HIROTO

(30)Priority

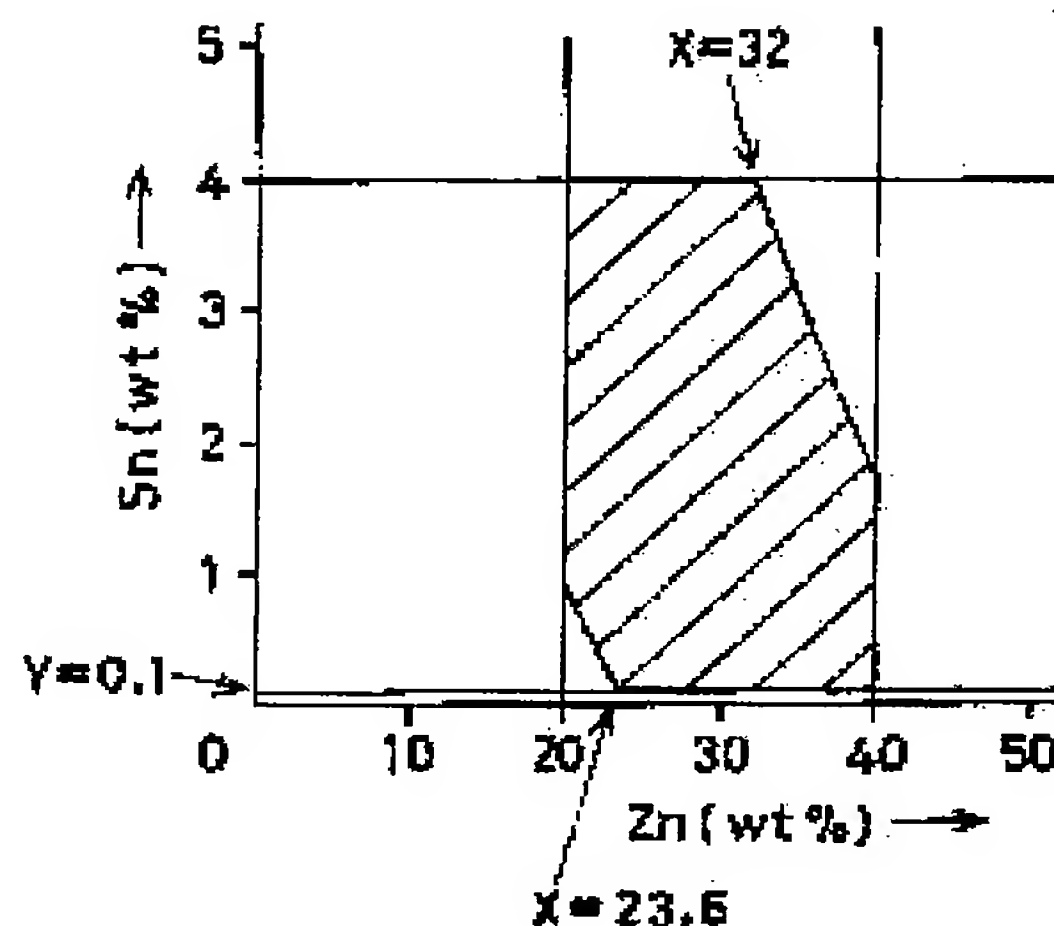
Priority number : 11281620 Priority date : 01.10.1999 Priority country : JP

(54) COPPER ALLOY FOR CONNECTOR AND PRODUCING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copper alloy combining various characteristics required for the material for electrical and electronic parts such as a connector in accordance with the development of electronics, i.e., a copper alloy for a connector excellent in strength, electrical conductivity, a Young's modulus, press formability, cost, or the like, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This copper alloy for a connector has a composition containing Zn and Sn in the ranges of 20 to 41 wt.% Zn and 0.1 to 4.0 wt.% Sn and also so as to satisfy the following inequality: $6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12$, wherein X: the content (wt.%) of Zn, and Y: the content (wt.%) of Sn, and the balance Cu with inevitable impurities, provided that the content of S is controlled to ≤ 30 ppm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-164328
(P2001-164328A)

(43)公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 2 2 C 9/04		C 2 2 C 9/04	
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	K
// C 2 2 F 1/00	6 2 3	1/00	6 2 3
	6 9 1		6 9 1 B
			6 9 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-4658(P2000-4658)
(22)出願日 平成12年1月13日(2000.1.13)
(31)優先権主張番号 特願平11-281620
(32)優先日 平成11年10月1日(1999.10.1)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000224798
同和鉱業株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(72)発明者 菅原 章
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内
(72)発明者 智原 邦彦
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内
(72)発明者 成枝 宏人
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内
(74)代理人 100078709
弁理士 浅賀 一樹

(54)【発明の名称】 コネクタ用銅合金およびその製造法

(57)【要約】

【課題】 エレクトロニクスの発達にともない、コネクタ等の電気・電子部品用材料に要求される諸特性を兼備した銅合金、すなわち強度、導電率、ヤング率、プレス成形性、コスト等に優れたコネクタ用銅合金およびその製造法を提案する。

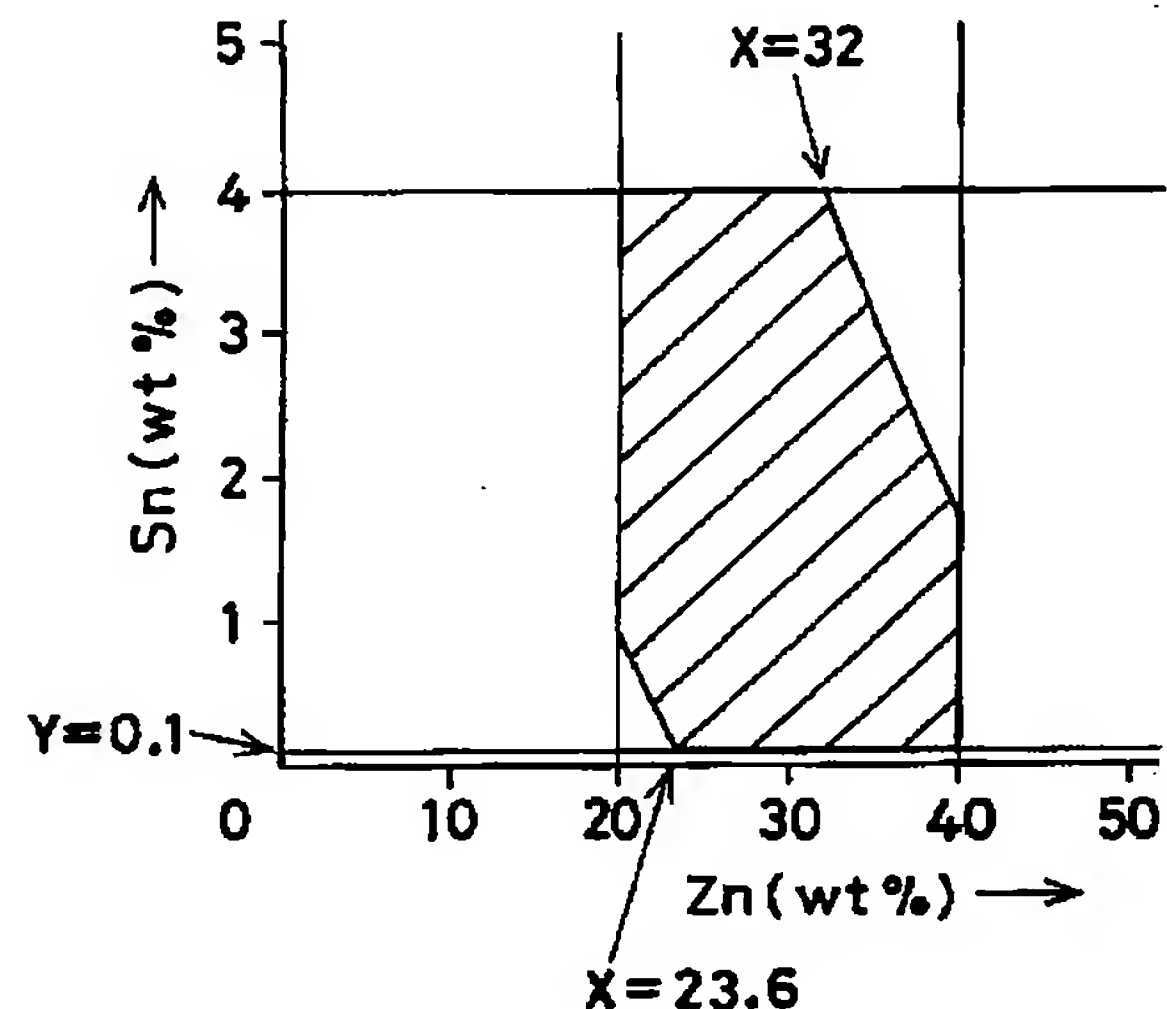
【解決手段】 Zn:20~41wt%、Sn:0.1~4.0wt%の範囲でかつ次式を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12$$

ただし、X:Znの含有量(wt%)

Y:Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、ただしSが30ppm以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金とその製造法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、ただしSが30ppm以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【請求項2】 Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、ただしSが30ppm以下であり、第2相の面積占有比率が10%以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【請求項3】 Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、ただしSが30ppm以下であり、第2相の面積占有比率が10%以下であり、更に引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【請求項4】 Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、更にFe：0.01～3wt%、Ni：0.01～5wt%、Co：0.01～3wt%、Ti：0.01～3wt%、Mg：0.01～2wt%、Zr：0.01～2wt%、Ca：0.01～1wt%、Si：0.01～3wt%、Mn：0.01～5wt%、Cd：0.01～3wt%、Al：0.01～5wt%、Pb：0.01～3wt%、Bi：0.01～3wt%、Be：0.01～3wt%、Te：0.01～1wt%、Y：0.01～3wt%、La：0.01～3wt%、Cr：0.01～3wt%、Ce：0.01～3wt%、Au：0.01～5wt%、Ag：0.01～5wt%、P：0.005～0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01～5wt%であり、ただしSが30ppm以下、第2相の面積占有比率が10%以下で、更に引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【請求項5】 前記金属材料の表面にCu下地：0.3～2.0μm、Sn：0.5～5.0μmの表面処理を施したことを特徴とする請求項1～4に記載のコネクタ用銅合金。

【請求項6】 Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、場合によっては更にFe：0.01～3wt%、Ni：0.01～5wt%、Co：0.01～3wt%、Ti：0.01～3wt%、Mg：0.01～2wt%、Zr：0.01～2wt%、Ca：0.01～1wt%、Si：0.01～3wt%、Mn：0.01～5wt%、Cd：0.01～3wt%、Al：0.01～5wt%、Pb：0.01～3wt%、Bi：0.01～3wt%、Be：0.01～3wt%、Te：0.01～1wt%、Y：0.01～3wt%、La：0.01～3wt%、Cr：0.01～3wt%、Ce：0.01～3wt%、Au：0.01～5wt%、Ag：0.01～5wt%、P：0.005～0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01～5wt%であり、ただしSが30ppm以下、である銅合金材料を、300～750℃の温度で1～360分間の熱処理後、加工率15%以上で冷間加工することによって、第2相の面積占有比率が10%以下で、更に引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金の製造法。

【請求項7】 Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、場合によっては更にFe：0.01～3wt%、Ni：0.01～5wt%、Co：0.01～3wt%、Ti：0.01～3wt%、Mg：0.01～2wt%、Zr：0.01～2wt%、Ca：0.01～1wt%、Si：0.01～3wt%、Mn：0.01～5wt%、Cd：0.01～3wt%、Al：0.01～5wt%、Pb：0.01～3wt%、Bi：0.01～3wt%、Be：0.01～3wt%、Te：0.01～1wt%、Y：0.01～3wt%、La：0.01～3wt%、Cr：0.01～3wt%、Ce：0.01～3wt%、Au：0.01～5wt%、Ag：0.01～5wt%、P：0.005～0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01～5wt%であり、ただし、Sが30ppm以下、である銅合金材料を、300～750℃の温度で1～360分間の熱処理後、加工率15%以上で冷間加工することによって、第2相の面積比率が10%以下で、引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下にした後、当該銅合金材料の

表面にCu下地：0.3～2.0 μm、Sn：0.5～5.0 μmの表面処理をした後に、更に100～280℃の温度で1～180分間の熱処理を施すことを特徴とするコネクタ用銅合金の製造法。

【請求項8】 前記製造法において、上記発明合金にSnを表面処理した材料のプレス打ち抜きを原料とする場合は、300～600℃の温度で0.5～24時間大気中または不活性ガス雰囲気中であらかじめ熱処理した後に溶解する請求項7記載のコネクタ用銅合金の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コネクタ等の電気・電子部品用材料として好適な強度導電性を有し、さらにヤング率の小さい銅合金およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクスの発達により、種々の機械の電気配線は複雑化、高集積化が進み、それに伴いコネクタ等の電気・電子部品用として使用される伸銅品材料が増加している。また、コネクタ等の電気・電子部品は、軽量化、高信頼性、低コスト化が要求されている。よって、これらの要求を満たすために、コネクタ用銅合金材料は薄肉化され、また複雑な形状にプレスされるため、強度、弾性、導電性及びプレス成形性が良好でなければならない。

【0003】具体的には、端子において、挿抜時や曲げに対して座屈や変形しない強度、電線の加締め、保持に対する強度、したがって引張強さは、600 N/mm²以上、できれば700 N/mm²以上が好ましい。さらに通電によるジュール熱発生を抑えるため導電率は、18% IACS以上が好ましい。また、端子の小型化によりプレス成形性の要求も厳しくなり、曲げ部半径(R)と板厚(t)の比R/tが1以下を満足するような加工性が必要である。

【0004】また従来は、コネクタが小型化され、小さい変位で大きな応力が得られるよう材料のヤング率が高いことが求められていたが、端子自身の寸法精度が厳しくなり、金型技術やプレスの操業管理、または材料の板厚や残留応力のバラツキ等、管理基準が厳しくなり、逆にコストアップを招いていた。そこで、最近はやング率の小さい材料を用い、ばねの変位を大きくとる構造とし、寸法のばらつきを許容できる設計が求められてきている。したがって、ヤング率が115 kN/mm²以下、好ましくは110 kN/mm²以下であることが求められてきている。

【0005】上記に加え、金型のメンテナンスの頻度もコストに占める割合が大きく、クローズアップされてきている。金型のメンテナンスの大きな要因として、工具の摩耗があげられる。素材をプレス加工（打ち抜きや曲

げ)する際に、パンチ、ダイス、ストリッパ等の工具が摩耗し、加工材のバリ発生や寸法不良につながる。この際、素材自身の摩耗に与える影響も大きい。したがって、金型摩耗性に対する材料側の改善要求も高くなってきている。

【0006】更に、耐食性、耐応力腐食割れ性に優れていることが必要であり、またメス端子に至っては、熱的負荷が加わることから、耐応力緩和特性に優れていなければならない。具体的には、応力腐食割れ寿命は従来の黄銅一種の3倍以上、応力緩和率は80～150℃において緩和率が黄銅一種の半分以上であることが望ましい。

【0007】従来、黄銅やりん青銅等が、コネクタ材として一般的に使用されていた。黄銅は低コストの材料として使用されているが、引張強さは質別がEHでも600 N/mm²を越えず、また耐食性、耐応力腐食割れ性、耐応力緩和特性で劣っている。りん青銅は、強度、耐食性、耐応力腐食割れ性、耐応力緩和特性のバランスに優れている。しかしながら、導電率が例えばばね用りん青銅で12% IACSと小さく、且つコスト的にも不利である。そこで多くの銅合金が研究、開発され提案されている。しかしながら、提案された多くの銅合金は、銅に微量な添加元素を加え、強度、電気伝導性、耐応力緩和特性等の特性をバランスさせたものであり、ヤング率については120～135 kN/mm²と大きな値であり、またコストも高かった。

【0008】ここで、黄銅、りん青銅共にヤング率は110～120 kN/mm²であり、小さいヤング率が前述設計の要求に合致し、最近またこれらの材料が見直されてきている。よって、黄銅に近い価格で、引張強さ600 N/mm²以上、導電率が18% IACS以上、ヤング率が115 kN/mm²以下、好ましくは110 kN/mm²以下である材料が切に望まれている。

【0009】また、コネクタ等の電気・電子部品はSnめっきされることが多いが、これを原料にするために合金元素としてSnを含有することが必要である。次に、切断、切削やプレスしたくずは、切断、切削、プレス等の油の存在のために、溶解原料として使用するためには、脱脂や洗浄等が必要であった。前処理なしに直接原料として使用した場合には、油の燃焼（酸化）や蒸発の過程で炉壁を痛めたり、水素の吸蔵によるインゴットのブローホール発生があり、歩留まり低下等コストアップの要因となっていた。

【0010】さらに、従来のSnめっき材は、母材となる素材の製造工程とSnめっき等の表面処理工程が各々独立して実施されており、熱処理等をはじめとした工程短縮等のコストダウンの余地があった。また母材の材質によって、Cu下地めっきの有無や厚さ等が検討されているが、これはめっき加熱剥離の見地から検討されたものであり、耐応力緩和特性、はんだ付け性、接触抵抗、

ばね性などコネクタ端子として要求される特性において、総合的には検討されていなかった。そのため、CuやSnの最適膜厚の検討は不十分であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、エレクトロニクスの発達にともない、コネクタ等の電気・電子部品用材料に要求される上記のような諸特性を兼備した銅合金、すなわち強度、導電率、ヤング率、プレス成形性、コスト等に優れたコネクタ用銅合金およびその製造法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、銅より安価な成分を添加することにより低コスト化を図りつつ、コネクタ等の電気・電子部品用材料に要求される上記のような諸特性を兼備した銅合金、すなわち強度、導電率、ヤング率、プレス成形性、コスト等に優れたコネクタ用銅合金を提供するものである。またさらに、Snを表面処理した本合金のプレスくずを直接溶解原料として使用することが可能な製造法および本合金のSn表面処理材をより有利に得るための製造法を提供するものである。

【0013】すなわち、

(1) Zn：20～41wt%

Sn：0.1～4.0wt%

の範囲で含有し、かつ次式(1)を満たし

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)、Y：Snの含有量(wt%)なるZn、Snを含み残部がCuおよび不可避不純物からなり

ただし、Sが30ppm以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【0014】

(2) Zn：20～41wt%

Sn：0.1～4.0wt%

の範囲で含有し、かつ次式(1)を満たし

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)、Y：Snの含有量(wt%)なるZn、Snを含み残部がCuおよび不可避不純物からなり

ただし、Sが30ppm以下

第2相の面積占有比率が10%以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【0015】

(3) Zn：20～41wt%

Sn：0.1～4.0wt%

の範囲で含有し、かつ次式(1)を満たし

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)、Y：Snの含有量(wt%)なるZn、Snを含み残部がCuおよび不可避不純物からなり

ただしSが30ppm以下

第2相の面積占有比率が10%以下であり更に、引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【0016】

(4) Zn：20～41wt%

Sn：0.1～4.0wt%

の範囲で含有し、かつ次式(1)を満たす

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

10 ただし、X：Znの含有量(wt%)、Y：Snの含有量(wt%)なるZn、Snを含み残部がCuおよび不可避不純物からなり、さらにFe：0.01～3wt%、Ni：0.01～5wt%、Co：0.01～3wt%、Ti 0.01～3wt%、Mg：0.01～2wt%、Zr：0.01～2wt%、Ca：0.01～1wt%、Si：0.01～3wt%、Mn：0.01～5wt%、Cd：0.01～3wt%、Al：0.01～5wt%、Pb：0.01～3wt%、Bi：0.01～3wt%、Be：0.01～3wt%、Te：0.01～1wt%、Y：0.01～3wt%、La：0.01～3wt%、Cr：0.01～3wt%、Ce：0.01～3wt%、Au：0.01～5wt%、Ag：0.01～5wt%、P：0.005～0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01～5wt%であり、ただし、Sが30ppm以下第2相の面積占有比率が10%以下であり更に、引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下

20 であることを特徴とするコネクタ用銅合金。

【0017】(5) 前記金属材料の表面にCu下地：0.3～2.0μm、Sn：0.5～5.0μmの表面処理を施したことを特徴とする請求項1～4に記載のコネクタ用銅合金。

【0018】(6) Zn：20～41wt%、Sn：0.1～4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X：Znの含有量(wt%)

Y：Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、場合によっては更にFe：0.01～3wt%、Ni：0.01～5wt%、Co：0.01～3wt%、Ti 0.01～3wt%、Mg：0.01～2wt%、Zr：0.01～2wt%、Ca：0.01～1wt%、Si：0.01～3wt%、Mn：0.01～5wt%、Cd：0.01～3wt%、Al：0.01～5wt%、Pb：0.01～3wt%、Bi：0.01～3wt%、Be：0.01～3wt%、Te：0.01～1wt%、Y：0.01～3wt%、La：0.01～3wt%、Cr：0.01～3wt%、Ce：0.01～3wt%、Au：0.01～5wt%、Ag：0.01～5wt%、P：0.005～0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01～5wt%であり、ただしSが30ppm以下、である銅合金材料を、300～750℃の温度で1～360分間の熱処理後、加工率15%以上で冷間加工することによ

て、第2相の面積占有比率が10%以下で、更に引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下であることを特徴とするコネクタ用銅合金の製造法。

【0019】(7) Zn:20~41wt%、Sn:0.1~4.0wt%の範囲でかつ次式(1)を満たしてなるZn、Snを含み、

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X:Znの含有量(wt%)

Y:Snの含有量(wt%)

残部がCuおよび不可避不純物からなり、場合によっては更にFe:0.01~3wt%、Ni:0.01~5wt%、Co:0.01~3wt%、Ti:0.01~3wt%、Mg:0.01~2wt%、Zr:0.01~2wt%、Ca:0.01~1wt%、Si:0.01~3wt%、Mn:0.01~5wt%、Cd:0.01~3wt%、Al:0.01~5wt%、Pb:0.01~3wt%、Bi:0.01~3wt%、Be:0.01~3wt%、Te:0.01~1wt%、Y:0.01~3wt%、La:0.01~3wt%、Cr:0.01~3wt%、Ce:0.01~3wt%、Au:0.01~5wt%、Ag:0.01~5wt%、P:0.005~0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01~5wt%であり、ただし、Sが30ppm以下、である銅合金材料を、300~750℃の温度で1~360分間の熱処理後、加工率15%以上で冷間加工することによって、第2相の面積比率が10%以下で、引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下にした後、当該銅合金材料の表面にCu下地:0.3~2.0μm、Sn:0.5~5.0μmの表面処理をした後に、更に100~280℃の温度で1~180分間の熱処理を施すことを特徴とするコネクタ用銅合金の製造法。

【0020】(8) 前記製造法において、上記発明合金にSnを表面処理した材料のプレス打ち抜きくずを原料とする場合は、300~600℃の温度で0.5~24時間大気中または不活性ガス雰囲気中であらかじめ熱処理した後に溶解する請求項7記載のコネクタ用銅合金の製造法。

【0021】

【作用】次に、本発明の内容を具体的に説明する。先ず、本発明銅合金における成分量限定理由につき説明する。Zn:Znを添加することにより、強度、ばね性が向上し、かつCuより安価であるため多量に添加することが望ましいが、41wt%を越えると第2相の面積比率も10%を越える場合があり、加工性、耐食性、耐応力腐食割れ性が低下する。さらにめっき性、はんだ付性が低下する。また、20wt%より少ないと強度、ばね性が不足し、ヤング率が大きくなり、さらにSnを表面処理したスクラップを原料とした場合、溶融時の水素ガス吸蔵が多くなり、インゴットのブローホールが発生しやすくなる。また、安価なZnが少なく経済的にも不利にな

る。したがって、Znは、20~41wt%の範囲であれば良い。更に好ましい範囲としては、25~38wt%である。

【0022】Sn:Snは微量で強度、弾性をはじめとした機械的特性を向上させる効果がある。また、Znの共存下で多くの銅合金系に比較し小さいヤング率を満足することができる。さらにSnめっき等のSnを表面処理した材料の再利用の点からも添加元素として含有するのが好ましい。しかし、Sn含有量が増すと導電率が急激に低下し、また熱間加工性も低下する。導電率18%IACSを確保するためには、4.0wt%を越えない範囲でなければならない。また、0.1wt%より少ないと以上のような効果が望めない。したがって、Snは、0.1~4.0wt%の範囲であれば良い。

【0023】また、第2相の面積比率は10%以下が望ましい。ここで第2相は、CuとZnとの化合物による第1相(いわゆるα相)以外の相の全てをさすものとし例えばβ相、γ相あるいは後述する第3以降の添加元素とZn、Snとの化合物やこれら同士の化合物によって得られる相である。これらの異相の合計が10%をこえると成形加工性が極端に劣化すると同時にヤング率にも影響してしまう。したがって、第2相の面積比率は10%以下、好ましくは5%以下とする。しかしながら金型摩耗に対して、わずかの第2相を含んでいた方が有利であることがわかった。このような効果は、0.1%以上必要であり、更に好ましくは0.5%以上必要である。これらを勘案すると好ましい第2相の面積比率は0.5~5%となる。

【0024】また、以上のようにして限定された成分の範囲であれば、Cuの固溶限を越えて析出する第2相の面積比率を制御でき、なおかつ以下の式(1)より限定される範囲(図1. 斜線部が本銅基合金の組成範囲)でZn、SnをCuに添加することで引張強さ600N/mm²以上、導電率が18%IACS以上、ヤング率が115kN/mm²以下、さらにコネクタ材として必要な諸特性、具体的には耐食性、耐応力腐食割れ性(アンモニア蒸気中での割れ寿命が黄銅一種の3倍以上)、耐応力緩和特性(80~120℃における緩和率が黄銅一種の半分以下、りん青銅並)、成形加工性(R/t≤1.0の90°W曲げにもクラック発生無し)等を満足するコネクタ用銅基合金を製造できる。

【0025】(1) 式について

$$6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12 \cdots (1)$$

ただし、X:Znの含有量(wt%)、Y:Snの含有量(wt%)

なお(1)式において式の値が6.0より少ないと引張強さ等の強度が低下し、所望のヤング率が得られず、12より大きいと導電率や成形加工性が低下するなどの悪影響をおよぼすことになる。

【0026】さらに、不純物のSはできるだけ少ない方

が望ましい。Sは少量の含有で、熱間圧延における変形能を著しく低下させる。特に、硫酸浴でSnめっきされたくずを使用した場合やプレス等の油からSが取り込まれるが、この値を規制することにより、熱間圧延での特に350～600℃の温度域での割れ防止につなげることができる。このような効果を発現するには、Sは30ppm以下、好ましくは15ppm以下が必要である。

【0027】さらに、第3添加元素として、Fe：0.01～3wt%、Ni 0.01～5wt%、Co：0.01～3wt%、Ti：0.01～3wt%、Mg：0.01～2wt%、Zr：0.01～2wt%、Ca：0.01～1wt%、Si：0.01～3wt%、Mn：0.01～5wt%、Cd：0.01～3wt%、Al：0.01～5wt%、Pb：0.01～3wt%、Bi：0.01～3wt%、Be：0.01～3wt%、Te：0.01～1wt% Y：0.01～3wt%、La：.01～3wt%、Cr：0.01～3wt%、Ca：0.01～3wt%、Au：0.01～5wt% Ag：0.01～5wt%、P：0.005～0.5wt%のうち少なくとも1種以上の元素を含み、その総量が0.01～5wt%を含んでも良い。これらは、導電率、ヤング率や成形加工性を大きく損なうことなく、強度を向上できる。また、各元素の含有範囲からはずれると所望とする効果が得られなくないかもしくは、成形加工性、導電率、ヤング率、コスト面で不利となる。

【0028】次に、本発明に係る製造条件の限定理由につき説明する。本発明合金にSnを表面処理した材料のプレス打ち抜きくずを原料として溶解するに際し、300～600℃の温度で0.5～24hr、大気中または不活性雰囲気中で熱処理した後に溶解する。300℃未満の温度では、プレスくずに付着したプレス油の燃焼が不十分であり、また保管中に吸着した水分の乾燥が不十分であり、この後急激に温度を上昇させ溶解作業に入ると、分解により生成した水素を溶湯中に吸収しブローホール発生の原因となる。

【0029】また、600℃を超える温度では、酸化が急激に進みドロス発生の原因となる。このドロスは溶湯の粘性を高め铸造性を低下させる。したがって、熱処理温度は300～600℃の範囲とする。0.5時間未満の時間では、プレス油の燃焼や水分の乾燥が十分でなく、24時間を超えると母材のCuがSn表面処理層に拡散し酸化し、Cu-Sn-O系の酸化物を形成しドロスの原因となり、また経済的でもない。したがって熱処理時間は0.5～24時間の範囲とする。また、雰囲気は大気中で十分であるが、不活性ガスでシールした方が酸化防止の面から好ましい。ただし、還元ガス中では高温になると水分の分解による水素の吸収、拡散によって不利になる。

【0030】また、本銅合金材料を350～750℃の温度で1～360分間の熱処理後、加工率15%以上で冷間加工した材料の表面に、Cu下地0.3～2.0μm、Sn0.5～5.0μmの表面処理した後に、100～28

0℃の温度で1～180分間の熱処理を施すとさらにコネクタ用材料としての特性を向上させることができる。

【0031】最終冷間加工前の焼鈍において、結晶粒径を5～20μmに制御すればプレス成形性が向上するが、この時の処理温度は300～750℃が好ましい。300℃未満の温度では再結晶に必要な温度としては低すぎ、処理時間が長くなり経済的でなく、750℃を超える温度では短時間で結晶粒が粗大化し結晶粒径の制御が難しい。また時間については、1～360分間が好ましい。処理時間が短すぎると再結晶による結晶粒の制御が十分でなく、長すぎると結晶粒の成長、粗大化がおりやすくまた経済的にも不利になる。また、最終冷間加工率は15%以上が好ましい。15%未満では加工硬化による強度、硬さ等の向上が十分でない。ただし、加工率が大きすぎると加工性が低下するので、好ましい範囲としては15～80%、より好ましくは20～60%の範囲とする。

【0032】このようにして得られた材料に、表面処理としてCu下地を0.3から2.0μm、Sn表面処理を0.5～5.0μm施す。Cu下地は0.3μm未満では、合金中のZnが表面処理層および表面に拡散し酸化することによる接触抵抗の増加やはんだ付け性の低下を防止する効果が少なく、2.0μmを超えても効果が飽和した経済的でもなくなる。ただし、Cu下地めっきは、純Cuであることに限らず、Cu-FeやCu-Ni等の銅合金でも良い。

【0033】Sn表面処理層は、0.5μm未満では耐食性、特に耐硫化水素性が不十分であり、また5.0μmを超えても効果が飽和し経済的にも不利となる。さらに、これらの表面処理は電気めっきによって実施すれば、膜厚の均一性、経済性の面から好ましい。表面処理後に光沢をだすためにリフロー処理を施してもよい。この処理はさらにウイスカ対策にも有効である。

【0034】この表面処理材を100～280℃の温度で1～180分間熱処理する。この熱処理によって、材料のばね限界値、耐応力緩和特性、ウイスカ対策が実現できる。100℃未満の温度ではこのような効果が十分でなく、280℃を超えると拡散や酸化により、接触抵抗、はんだ付け性、加工性が低下する。また、熱処理時間が1分間未満では効果が十分でなく、180分間を超えると拡散や酸化による前述の特性低下が起りまた経済的でもない。次に本発明の実施の形態を実施例により説明する。

【0035】

【発明の実施の形態】実施例1

表1に化学成分(wt%)を示す銅合金No. 1～11を高周波誘導溶解炉を用いて溶製し、40×40×150(mm)の铸塊に铸造した。ただし、溶解铸造時の雰囲気はArガス雰囲気とし、铸造後直ちに水冷した。ここでNo. 11の合金は、原料中のSnめっきくずの油も処

理せず、急速溶解鑄造した。その後、各鑄塊を熱間圧延後、冷間圧延と焼鈍を繰り返し、厚さ0.50mmとした。そして、450℃の温度で60分間熱処理材後、水急冷を行い、さらに酸洗を施した。上記のように得られた熱処理材を厚さ0.25mmまで冷間圧延し、試験材とした。

【0036】以上のようにして得られた試験材を用いてビッカース硬さ、引張強さ、ヤング率および導電率の測定を行った。試験方法は、それぞれJIS-Z-224*

*4、JIS-Z-2241、JIS-H-0505にしたがった。曲げ加工性は、90°W曲げ試験(CES-M-0002-6、R=0.2mm、R/t=0.8、圧延方向および垂直方向)を行い、中央部の山表面が、良好なものを○印、しわの発生したものを△印、割れの発生したものを×印として評価した。

【0037】

【表1】

	合金種類 No.	銅合金組成 (wt%)					硬さ (HV)	引張強さ (N/mm ²)	ヤング率 (N/mm ²)	導電率 (%IACS)	90° W 曲げ試験	
		Zn	Sn	1式 の値	他	S (ppm)					GW	BW
本 発 明 合 金	1	30.2	1.05	8.5	—	13	220	741	98	22.9	○	△
	2	28.4	1.08	7.7	—	12	222	724	94	24.5	○	△
	3	29.5	0.94	8.1	NI 0.14	13	220	730	98	24.8	○	△
	4	35.5	0.59	9.5	Fe 0.21 P 0.04	12	231	744	98	22.5	○	△
	5	28.7	0.91	8.1	Cr 0.15 Mg 0.04	14	229	738	96	22.7	○	△
	6	29.0	0.88	8.1	Be 0.06 Ti 0.10	13	237	731	94	23.0	○	△
	7	40.1	0.37	10.4	Ag 0.12 Si 0.05	12	235	742	98	24.1	○	△
	8	22.7	2.1	7.8	Ni 0.51 Mn 0.23	14	218	719	107	22.5	○	△
比 較 合 金	9	21.1	0.49	5.5	—	13	208	512	110	28.9	○	△
	10	39.5	3.19	13.1	—	14	240	753	85	18.7	△	×
	11	31.2	0.98	8.8	—	37	—	—	—	—	—	—

【0038】表1に示した結果から、本発明に係るNo. 1～8の銅合金は、引張強さ、ヤング率、導電率のバランスに優れ、また曲げ加工性も良好である。したがって、コネクタ等の電気・電子用材料として非常に優れた特性を有する銅合金である。またNo. 1～8いずれの合金も第2相の面積比は5%以内であった。第2相の面積比率を調べるために、板表面を研磨、エッチング後組織観察を行い、格子をきざんで打点法により面積比率を求めた。

【0039】これに対して、Zn、Sn含有量が(1)式で規定するより小さいNo. 9は、引張強さ、ヤング率に劣り、Zn、Sn含有量が1式で規定するより大きいNo. 10は第2相の面積比は10%を越え、曲げ加工性に劣っている。Zn、Sn含有量が1式で規定する範囲内であってもS不純物の多いNo. 11は、熱間圧延の途中で割れが入り、その後の冷間加工との兼ね合いで最終板厚まで歩留まり良く製造できなかった。

【0040】実施例2

実施例1の表1中に示す本発明合金No. 1と市販の黄

銅1種(C2600-EH)、りん青銅2種(C5191-EH)について、硬さ、引張強さ、曲げ加工性、ヤング率、導電率及び応力腐食割れ寿命を試験測定した。硬さ、引張強さ、ヤング率及び導電率の測定試験は、実施例1と同様の測定法であり、応力腐食割れ時間は、試験料に約400N/mm²の曲げ応力を負荷し12.5%アンモニア水の入ったデシケータ内に暴露し割れが発生した時間である。

【0041】表2に示す結果から、本発明の銅合金は、従来の代表的なコネクタ等の電気・電子用材料である黄銅に比較して強度、ヤング率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性が向上していることがわかる。りん青銅に比較しても、強度、曲げ加工性、ヤング率、導電率に優れている。さらにコスト面でも成分と製造工程から優れているといえる。したがって、本発明銅基合金は従来の黄銅、りん青銅に比較しても十分に優れているといえる。

【0042】

【表2】

	銅合金組成 (wt%)			硬さ (HV)	引張強さ (N/mm ²)	導電率 (%IACS)	90° W曲げ試験		ヤング率 (kN/mm ²)	応力腐食 割れ性 (hr)
	Zn	Sn	他				GW.	BW.		
本発明合金No.1	30.2	1.05	—	229	741	22.9	○	△	98	9
C-2600 EH	29.8	—	—	171	555	27.8	○	△	112	2
C-5191 EH	—	6.05	P 0.19	219	652	14.1	○	×	115	97

【0043】実施例3

表3に示す本発明合金条材を作製後、Cu下地めっきを0.5 μm、Snめっきを1.1 μm実施した後に、プレス打ち抜きした材料を溶解鑄造用の原料として準備した。鑄造における目標組成は表3とし、また溶解用の原料としてプレスくずは約1 t、残りは電気Cu、Znにより成分調整し約2 tのインゴットを6本得た。得られたインゴットの成分はほぼ表3と同じであった。

【0044】ここで3本は、原料のプレスくずを450℃で3時間大気中で加熱した。残り3本は何も処理しなかった。これを急速に溶解し2 tのインゴットを鑄造し、熱間圧延、冷間圧延、焼鈍を繰り返し、0.25mmに仕上げた。このようにして得られた材料の全長を検査し、インゴットのブローホールに起因した欠点の個数を数え *

*た。(表4)

表4より、プレスくずを本発明法によって熱処理したものは欠陥がなく優れていた。これに対し熱処理していないものは欠陥が発生しており、歩留まりに問題があるのがわかる。

【0045】

【表3】

	Zn (wt%)	Sn (wt%)	Cu
本発明合金No.12	29.7	1.11	Rem.

【0046】

【表4】

	欠点数	欠点が観察されたインゴット数
本発明法	0	0/3
比較法	11	2/3

【0047】実施例1により得られた本発明合金No. 1にCu下地めっき0.5 μm、Snめっき1.1 μmを施した後、190℃の温度で60分間の熱処理を実施した。この材料とめっき処理後熱処理しなかったものの特性を比較したのが表5である。ただし、応力緩和率は、試験片の中央部の応力が、400 N/mm²になるようにアーチ状に曲げ150℃の温度で500時間保持後の曲げぐせを応力緩和率として次式により算出した。

$$\text{応力緩和率}(\%) = [(L_1 - L_2) / (L_1 - L_0)] \times 100$$

ただしL₀: 治具の長さ (mm)

L₁: 開始時の試料長さ (mm)

L₂: 処理後の試料端間の水平距離 (mm)

【0048】

【表5】

	ばね限界値 (N/mm ²)	応力緩和率 (%)
本発明法	587	16.2
比較法	253	27.7

【0049】表5より、めっき処理後本発明法によって熱処理した材料は、熱処理しなかった材料に比べ特性に優れ、コネクタ用として適していることがわかった。なお、同様にして比較した従来合金(黄銅1種 比較材 C2600 EH、りん青銅2種 比較材 C5191 H 表2中の合金)の応力緩和率は、それぞれ56.5%、22.1%であり、これからも本発明合金および本発明法の耐応力緩和特性が、優れていることがわかる。

【0050】実施例1によって得られた、表1の本発明合金No. 5と比較合金No. 9を準備した。第2相の面積比率を調べるために、板表面を研磨、エッチング後

組織観察を行い、格子をきざんで打点法により面積比率を求めた。その結果、本発明合金No. 5の第2相の面積比は3%であり、比較合金No. 9は第2相を確認できなかった。(α単相)。面積比率は上記のように打点法によって求めてもよいし、他の方法(例えばコンピューターによる画像解析法)によって求めてもよい。両者を超硬のパンチと工具鋼のダイスを用いてクリアランスを板厚の8%とし、100万ショットのプレス打ち抜き後のバリの状況を圧延方向、直角方向で調査したところ、No. 5にはバリが確認されなかったが、比較合金No. 9の圧延方向に平行な部分は15μmもの大きなバリが発生していた。以上より、本発明に係るNo. 5*

*の合金は金型摩耗に対しても優れていることがわかる。

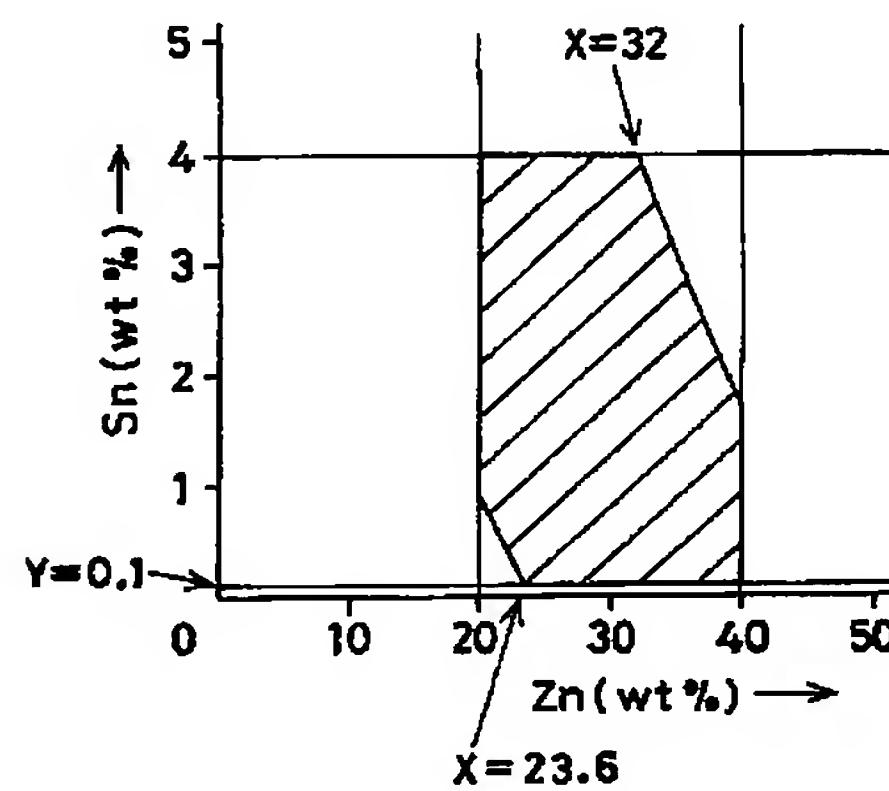
【0051】

【発明の効果】以上の実施例から明らかなように、本発明に係る銅基合金または本発明法によって得られた材料は、従来の黄銅やりん青銅等に比較して、強度、導電率、ヤング率のバランスや成形加工性をはじめ耐環境性、耐熱性、耐応力緩和特性、金型摩耗等に優れるため黄銅やりん青銅に代わる安価なコネクタ等の電気・電子材料として最適なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る $6.0 \leq 0.25X + Y \leq 12$ を図示したものである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C22F 1/00

識別記号

694

F I

C22F 1/00

テーマコード(参考)

694 A